10/584404 (AP20 Rec'd PCT/PTO 26 JUN 2006

WO 2005/068054

PROCEDE ET DISPOSITIF DE TRAITEMENT DE FUMES GENEREES AU COURS DE LA FABRICATION, TRANSFORMATION ET/OU MANIPULATION DE PRODUITS D'ORIGINE PETROLIERE

5

10

15

20

25

. 30

La présente invention concerne le domaine technique général du traitement de fumées provenant de produits d'origine pétrolière.

En particulier, la présente invention concerne un procédé de traitement de fumées générées au cours de la fabrication, transformation et/ou manipulation de produits d'origine pétrolière portés à chaud, avantageusement à une température supérieure ou égale à 50°C sous pression atmosphérique, tels que des hydrocarbures, des bitumes et des enrobés bitumineux. L'invention a également pour objet un dispositif de traitement de fumées générées au cours de la fabrication, transformation et/ou manipulation de produits d'origine pétrolière portés à chaud, convenant à la mise en œuvre du procédé. La présente invention concerne également l'utilisation dudit procédé ou dudit dispositif dans la préparation d'un granulat entrant dans la fabrication d'un produit routier, tel qu'un enrobé ou un enrobé bitumineux.

La fabrication, la transformation, la manipulation et/ou le transport de produits d'origine pétrolière, tels que les produits hydrocarbonés, conduisent à l'émission de composés organiques volatils (COV).

Dans le cadre de l'industrie de produits d'origine pétrolière, du type produits bitumineux, les principales sources d'émission des COV sont les usines de fabrication de liants hydrocarbonés (cuves de stockage, malaxeurs et postes de chargement de bitume), les centrales d'enrobage (cuves de stockage, bascules à bitume, vidanges du malaxeur, transferts des produits bitumineux), ainsi que les chantiers de produits bitumineux (répandeuse : répandage du liant, et finisseur : déchargement du camion d'enrobés dans la trémie). Les émissions de COV (principalement des alcanes, alcènes, et hydrocarbures aromatiques) sont issues de la décomposition des asphaltènes, des hydrocarbures paraffiniques et des composés cycliques soufrés, et sont le principal résultat des réactions gaz-liquide et liquide-solide qui se traduisent par des émissions de composés chimiques complexes.

15

20

25

Afin de se conformer aux dispositions réglementaires et environnementales à venir, le traitement des COV constitue l'un des grands défis à relever, notamment dans le domaine du traitement des rejets de produits d'origine pétrolière.

De nombreux procédés de traitement des COV ont été développés jusqu'alors. De nos jours, les principales techniques de traitement des COV sont l'adsorption (sur charbon actif en grain, sur tissu de charbon actif ou sur d'autres adsorbants), l'absorption (par lavage à l'eau, à l'huile ou autres absorbants), l'oxydation thermique ou les voies biologiques.

Néanmoins, si ces techniques sont particulièrement adaptées pour le traitement de débits d'air relativement faibles, chargés en COV à forte concentration, celles-ci restent inefficaces pour le traitement d'effluents à débits élevés avec de très faibles concentrations de COV (de l'ordre de 100 à 1000 ppm), ou pour le traitement d'effluents de nature complexe, chargés en impuretés, comme c'est le cas pour les COV provenant de produits d'origine pétrolière. En outre, l'adsorption sur charbon actif ne permet pas un traitement exhaustif de toutes les espèces moléculaires incluses dans les fumées (adsorption sélective). Par ailleurs, les procédés et dispositifs de traitement de COV de l'art antérieur mentionnés ci-dessus sont généralement coûteux et restent encore en inadéquation avec les forts débits gazeux d'un grand nombre d'unités industrielles. En particulier, la technique par adsorption sur charbon actif implique des coûts et des moyens de régénération et de revalorisation importants des matériaux de piégeage.

Par conséquent, il existait ainsi un besoin, notamment dans le domaine du traitement des produits d'origine pétrolière, du type bitumineux, de mettre au point un procédé de traitement de fumées générées au cours de la fabrication, transformation et/ou manipulation de produits d'origine pétrolière chauffés ne présentant pas les inconvénients des procédés de l'art antérieur.

La présente invention vient combler ce besoin. La Demanderesse a ainsi découvert un nouveau procédé de traitement de fumées générées au cours de la fabrication, transformation et/ou manipulation de produits d'origine pétrolière portés à chaud, permettant de traiter efficacement les COV de natures diverses, avec un rendement élevé, sans engendrer d'importantes nuisances olfactives, permettant de se

WO 2005/068054

conformer aux dispositions réglementaires et environnementales actuelles européennes et d'anticiper celles à venir, et permettant d'assurer éventuellement un recyclage des différents matériaux utilisés. Le procédé selon la présente invention permet ainsi également d'assurer un recyclage des matériaux granulaires qui permettent le piégeage des produits réactionnels générés dans le réacteur de traitement, lorsque le dispositif de piégeage desdits produits comprend un lit fluidisé de matériaux granulaires.

Par ailleurs, le procédé selon la présente invention permet le traitement performant des COV, car il comporte plusieurs niveaux de traitement. Le procédé permet ainsi d'assurer une modification chimique des composants de fumées à traiter par oxydation due aux espèces actives formées dans le réacteur plasma hors équilibre (ozone, oxygènes moléculaires et atomiques excités). Le procédé selon la présente invention permet ensuite de piéger les produits réactionnels générés dans le réacteur à partir des entités radicalaires à l'aide d'au moins un dispositif de piégeage approprié. Enfin, le procédé selon la présente invention dispose avantageusement d'un moyen d'introduction des fumées par effet Venturi. Celui-ci permet de modifier la vitesse des gaz à traiter et d'assurer, par la zone dépressionnaire, le mélange des fumées avec les gaz de la décharge diélectrique au sein du réacteur. Le procédé protège ainsi la zone de la décharge diélectrique d'éventuels dépôts et assure le mélangeage nécessaire à la formation des radicaux.

20

25

30

15

5

10

La présente invention a ainsi pour objet un procédé de traitement de fumées générées au cours de la fabrication, transformation et/ou manipulation de produits d'origine pétrolière portés à chaud, tels que des hydrocarbures, des bitumes et des enrobés bitumineux, caractérisé en ce qu'il implique :

- l'introduction desdites fumées dans un réacteur où les composants de fumées subissent une dégradation radicalaire par plasma froid généré dans le réacteur par introduction d'air au travers au moins une barrière de décharge diélectrique agencée à proximité d'au moins une des parois du réacteur qui s'étendent parallèlement à la

direction du flux des fumées traversant le réacteur, et

- la rétention des produits réactionnels générés dans le réacteur à partir des entités radicalaires résultant de la dégradation des composants de fumées, au moyen d'au moins un dispositif de piégeage approprié.

15

20

25

30

Dans un mode de réalisation particulier de la présente invention, l'introduction des fumées est réalisée par un courant vecteur d'air.

Avantageusement selon la présente invention, au moins une barrière de décharge diélectrique est agencée à au moins une des parois du réacteur qui s'étendent parallèlement à la direction du flux des fumées traversant le réacteur.

Dans un mode de réalisation particulier de la présente invention, au moins une barrière de décharge diélectrique est présente à proximité de chaque paroi latérale du réacteur.

Avantageusement selon la présente invention, au moins une barrière de décharge diélectrique est agencée à chaque paroi latérale du réacteur.

Selon une caractéristique particulière de la présente invention, le dispositif de piégeage comprend au moins un lit fluidisé d'un support avantageusement minéral.

Dans un exemple de réalisation particulier de la présente invention, ledit support est un matériau granulaire contenant avantageusement de l'alumine, de la silice, ou de la calcite. Dans un mode de réalisation particulier de la présente invention, ledit support est un matériau granulaire microporeux, tel que la zéolithe ou la pierre ponce. Dans un autre mode de réalisation particulier de la présente invention, ledit support est un matériau granulaire basique, tel que la pouzzolane ou une roche de type carbonate.

Selon une caractéristique particulière de la présente invention, la dimension dudit support est comprise entre 0,5 mm et 20 mm, avantageusement entre 1 mm et 10 mm.

Avantageusement selon la présente invention, le lit fluidisé est fixe ou circulant.

Dans un exemple de réalisation particulier de la présente invention, une autre barrière de décharge diélectrique se trouve au voisinage de la sortie du réacteur, avantageusement placée perpendiculairement à la direction du flux des fumées traversant le réacteur.

Dans un exemple de réalisation particulier, le procédé selon la présente invention comprend en outre, en sortie de réacteur, une étape de dégradation de l'ozone résiduel formé dans le réacteur par passage de l'air au travers de la (des) barrière(s) de décharge diélectrique.

Dans un exemple de réalisation particulier, le procédé selon la présente invention comprend en outre une recirculation, au moins partielle, des gaz purifiés

20

25

30

situés dans le courant gazeux sortant du réacteur vers l'entrée du réacteur, en mélange avec les fumées à traiter.

La présente invention a également pour objet un dispositif de traitement de fumées générées au cours de la fabrication, transformation et/ou manipulation de produits d'origine pétrolière portés à chaud, tels que des hydrocarbures, des bitumes et des enrobés bitumineux, dans un réacteur (1) comprenant :

- au moins un système d'introduction (2) des fumées en partie basse du réacteur (1),
- au moins un organe de décharge diélectrique (3) en remplacement d'au moins une partie d'au moins une des parois du réacteur (1) qui s'étendent parallèlement à la direction du flux des fumées traversant le réacteur,
- au moins un système d'introduction d'air (4) au travers dudit (desdits) organe(s) de décharge diélectrique,
- au moins un dispositif de piégeage (5) approprié à la rétention des produits réactionnels générés dans le réacteur, et
- 15 au moins une cheminée de sortie (6).

Dans un exemple de réalisation particulier de la présente invention, le système d'introduction (2) des fumées contient un Venturi (2').

Dans un mode de réalisation particulier de la présente invention, le ou les organe(s) (3) de décharge diélectrique est (sont) réalisé(s) sous la forme de cassettes modulables constituées chacune par une pluralité de tubes électriques parallèles (7), les dits tubes électriques étant chacun constitués de fils électriques (8) gainés d'un isolant diélectrique (9) et alimentés par un générateur de haute tension.

Dans un mode de réalisation particulier de la présente invention, les fils électriques (8) sont en cuivre.

Dans un mode de réalisation particulier de la présente invention, l'isolant diélectrique (9) est en quartz, en céramique ou en verre.

Dans un exemple de réalisation particulier de la présente invention, le diamètre de la gaine d'isolant diélectrique (9) est compris entre 2 et 10 mm.

Selon une caractéristique particulière de la présente invention, l'espace compris entre les tubes électriques parallèles (7) est compris entre 1 et 2 mm.

Selon une caractéristique particulière de la présente invention, au moins un organe de décharge diélectrique (3) est présent en remplacement d'au moins une partie

10

20

25

30

de chaque paroi latérale du réacteur (1), lesdits organes (3) étant avantageusement agencés selon une disposition en regard.

Avantageusement selon la présente invention, le dispositif de piégeage (5) comprend au moins un lit fluidisé d'un support avantageusement minéral.

Dans un exemple de réalisation particulier, le dispositif selon la présente invention comprend en outre au moins un moyen de filtrage (10, 11), en partie haute du réacteur (1), avant la cheminée de sortie (6).

Dans un exemple de réalisation particulier, le dispositif selon la présente invention comprend en outre au moins un organe (3) de décharge diélectrique, en partie haute du réacteur (1), avant la cheminée de sortie (6).

La présente invention a également pour objet l'utilisation du procédé ou du dispositif décrits ci-dessus, dans lesquels le dispositif de piégeage (5) comprend au moins un lit fluidisé de matériaux granulaires, dans la préparation d'un granulat entrant dans la fabrication d'un produit routier.

Dans un exemple de réalisation particulier, le produit routier est un enrobé ou un enrobé bitumineux.

Divers objets et avantages de la présente invention deviendront apparents pour l'homme du métier par le biais de références aux dessins illustratifs suivants :

la figure 1 est une vue schématique en coupe d'un réacteur (1) de traitement de fumées issues de produits d'origine pétrolière selon un mode de réalisation de l'invention, qui comprend un système d'introduction (2) des fumées contenant un venturi (2'), au moins un organe de décharge diélectrique (3) agencé aux parois du réacteur (1), lesdits organes étant agencés selon une disposition en regard, un système d'introduction d'air (4) au travers de chacun des organes de décharge diélectrique, un lit fluidisé (5) de matériau granulaire situé au dessus de la zone où sont agencés les organes (3) de décharge diélectrique, un organe (3) de décharge diélectrique supplémentaire situé au dessus du lit fluidisé (5), deux moyens de filtrage (10, 11), et une cheminée de sortie (6).

la figure 2 est une vue schématique d'organes (3) de décharge diélectrique, selon un mode de réalisation de l'invention, sous forme de cassettes constituées chacune par WO 2005/068054 PCT/FR2004/003382

7

une pluralité de tubes électriques parallèles (7), les dits tubes électriques étant chacun constitués de fils électriques (8) gainés d'un isolant diélectrique (9) et alimentés par un générateur de haute tension.

Le procédé selon la présente invention permet de traiter efficacement divers types de composés organiques volatils (COV) issus de la fabrication, la transformation, la manipulation et/ou le transport de produits d'origine pétrolière, tels que les hydrocarbures, les bitumes, les enrobés bitumineux, ainsi que les fumées de fiouls notamment générées par des opérations de séchage de granulats.

5

10

15

20

25

30

Les fumées contenant les COV sont en général émises lorsque les produits d'origine pétrolière sont portés à chaud, avantageusement entre 50 et 250°C, plus particulièrement entre 50 et 180°C, encore plus avantageusement entre 100 et 180°C, sous pression atmosphérique. Les fumées apparaissent généralement lorsqu'il y a contact à chaud des produits d'origine pétrolière avec l'air ou avec un matériau à température ambiante. La température de dégagement des fumées dépend de la nature des produits d'origine pétrolière traités. Ainsi, typiquement, on observe un dégagement de fumées à partir de 50°C pour les bitumes époxy, et aux alentours de 250°C pour les enrobés coulés à chaud, du type asphaltes coulés ou « gußasphalts » d'Allemagne.

Les fumées à traiter sont en général introduites en partie basse du réacteur, de préférence à la base du réacteur. Avantageusement selon l'invention, l'introduction des fumées est réalisée par un courant vecteur d'air. L'introduction des fumées est ainsi réalisée par aspiration dans le réacteur, avec le flux d'air d'aspiration nécessaire à leur transfert. Une dépression est ainsi créée au niveau du système d'introduction des fumées, notamment à l'aide d'un effet Venturi ou d'un ventilateur. L'effet Venturi est avantageusement créé à l'aide de chicanes, de préférence placées au niveau du système d'introduction des fumées ou à proximité du système d'introduction des fumées. Les fumées à traiter entrent ainsi en contact et sont mélangées avec les espèces actives de la décharge diélectrique.

Le procédé selon la présente invention permet tout d'abord d'assurer une modification chimique des composants de fumées à traiter par les espèces produites par la décharge dans le réacteur par passage de l'air au travers de la (des) barrière(s) de décharge diélectrique. Les espèces actives de la décharge, dont l'ozone et les espèces

oxygénées excitées, permettent de favoriser la combustion des espèces les plus légères à traiter et la dégradation radicalaire des espèces les plus lourdes. L'oxygène excité (oxygène atomique, moléculaire) et l'ozone, qui sont des oxydants puissants, permettent de favoriser la réactivité du milieu, et l'oxydation permet ainsi de provoquer la fragmentation des hydrocarbures les plus lourds. En général, les radicaux formés mènent à une polymérisation des molécules organiques radicalaires, et la polymérisation s'effectue généralement sur le dispositif de piégeage.

Avantageusement selon la présente invention, la zone dépressionnaire créée par effet Venturi au niveau du système d'introduction des fumées en partie basse du réacteur permet l'introduction directe d'air atmosphérique dans le réacteur au travers de la (des) barrière(s) de décharge diélectrique. Des dispositifs d'injection d'air complémentaires peuvent être éventuellement agencés au voisinage des parois extérieures du réacteur, pour assurer des passages d'air au travers de la (des) barrière(s) de décharge diélectrique. L'introduction d'air peut ainsi éventuellement être forcée par un compresseur ou une soufflante dans le flux ascendant de l'effluent à traiter.

10

15

20

25

Au moins une barrière de décharge diélectrique est présente à proximité d'au moins une des parois du réacteur selon la présente invention, et avantageusement à proximité de chaque paroi latérale du réacteur. Les barrières de décharge diélectrique sont avantageusement présentes à proximité immédiate des parois latérales du réacteur, ou peuvent même être agencées au niveau des parois ou sur les parois du réacteur. Les barrières de décharge diélectrique peuvent également se trouver à proximité plus éloignée des parois latérales du réacteur.

Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, le (les) organes(s) de décharge diélectrique (3) remplace(nt) au moins une partie de la (des) paroi(s) du réacteur. Selon un autre mode de réalisation préféré de l'invention, le (les) organes(s) de décharge diélectrique (3) remplace(nt) la (les) paroi(s) latérale(s) du réacteur. Un trou est ainsi formé dans la (les) paroi(s) ou dans au moins une partie de la (des) paroi(s) pour pouvoir insérer le (les) organes(s) de décharge diélectrique (3) dans ladite (lesdites) paroi(s). Dans un exemple de réalisation de la présente invention, plusieurs barrières de décharge diélectrique peuvent se trouver sur chaque paroi du réacteur ou à la place de chaque paroi du réacteur. Dans ce cas, les barrières de décharge diélectrique

sont avantageusement situées les unes au-dessus des autres sur chaque paroi ou les unes derrière les autres.

Après modification chimique des composants de fumées à traiter par les espèces actives de la décharges telles que l'ozone, le procédé selon la présente invention permet de retenir les produits réactionnels générés dans le réacteur à partir des entités radicalaires résultant de la dégradation des composés de fumées, au moyen d'au moins un dispositif de piégeage approprié.

10

15

20

25

30

Dans un mode de réalisation particulier de la présente invention, le dispositif de piégeage comprend au moins un lit fluidisé d'un support solide. Le support solide peut être choisi dans le groupe constitué par les granulats, les agrégats, le verre, et leurs mélanges. Le support solide selon la présente invention est avantageusement un matériau granulaire, qui peut être minéral, organique, ou un mélange de matériaux minéraux et organiques. A titre d'exemple de support organique, peuvent être cités des supports à base de caoutchouc ou de polymères de recyclage du type polypropylène ou polyéthylène. Avantageusement selon la présente invention, le support solide est un matériau granulaire minéral, de préférence choisi dans le groupe constitué par l'alumine, la silice, la calcite. Dans un exemple de réalisation particulier de la présente invention, le support solide est un matériau granulaire microporeux, avantageusement minéral, tel que la zéolithe ou la pierre ponce. Les produits réactionnels générés au sein du réacteur à partir des entités radicalaires résultant de la dégradation des composés de fumées étant en général acides, le support solide selon l'invention possède avantageusement une forte capacité de neutralisation acide. Le support peut ainsi être un matériau basique, avantageusement minéral, tel que la pouzzolane ou une roche de type carbonate.

Avantageusement selon la présente invention, la dimension dudit support est comprise entre 0,5 mm et 20 mm, avantageusement entre 0,5 mm et 10 mm, encore plus avantageusement entre 1 mm et 10 mm.

Le dispositif de piégeage peut être chargé ou déchargé en continu, permettant ainsi d'assurer un traitement en continu des produits d'origine pétrolière à dégrader. Selon une caractéristique particulière de la présente invention, le dispositif de piégeage comprend au moins un lit fluidisé qui est un lit fixe ou circulant. Le lit fluidisé selon l'invention peut être ainsi un lit circulant, permettant l'injection continue des particules

15

20

25

30

solides dans le fluide, et évitant tout risque d'agglomération des particules lors des dépôts du polymère piégé.

Avantageusement selon la présente invention, le dispositif de piégeage est agencé perpendiculairement à la direction du flux des fumées à traiter traversant le réacteur, de préférence au-dessus de la zone où est généré le plasma froid, i. e. au-dessus de la zone où est (sont) agencée(s) la (les) organes(s) de décharge diélectrique (3).

Dans un mode de réalisation particulier de la présente invention, une barrière de décharge diélectrique supplémentaire se trouve au voisinage de la sortie du réacteur, avantageusement placée perpendiculairement à la direction du flux des fumées traversant le réacteur, encore plus avantageusement au-dessus du dispositif de piégeage (5), afin de permettre un traitement complémentaire par rapport aux barrières de décharge diélectrique agencées à proximité des parois du réacteur qui s'étendent parallèlement à la direction du flux des fumées à traiter.

Avantageusement selon la présente invention, le procédé comprend en outre, à la sortie de réacteur, une étape de dégradation de l'ozone résiduel formé dans le réacteur par passage de l'air au travers de la (des) barrière(s) de décharge diélectrique. Cette étape de dégradation de l'ozone résiduel peut être réalisée à l'aide d'un filtre placé en sortie du réacteur, tel qu'une grille métallique, en particulier une grille de cuivre qui peut être portée à une température de l'ordre de 50°C à 70°C, typiquement autour de 60°C. Un autre moyen de filtrage, tel qu'un tissu de quartz, avantageusement placé en sortie de réacteur, peut quant à lui être utilisé comme moyen de piégeage de résidus de COV ou d'autres composés à dégrader.

Avantageusement selon la présente invention, le procédé peut en outre comprendre une recirculation, au moins partielle, des gaz purifiés situés dans le courant gazeux sortant du réacteur, soit vers l'entrée du réacteur, en mélange avec les fumées à traiter, soit vers la (les) barrière(s) de décharge diélectrique agencée(s) au voisinage des parois du réacteur.

Le dispositif selon la présente invention, qui convient à la mise en œuvre du procédé selon l'invention, contient un réacteur (1) comprenant :

- au moins un système d'introduction (2) des fumées, avantageusement contenant un système Venturi, en partie basse du réacteur (1), avantageusement à la base du réacteur,
- au moins un organe de décharge diélectrique (3) agencé en remplacement d'au moins une partie d'au moins une des parois du réacteur (1) qui s'étendent parallèlement à la direction du flux des fumées traversant le réacteur,
 - au moins un système d'introduction d'air (4) au travers dudit (desdits) organe(s) de décharge diélectrique,
- au moins un dispositif de piégeage (5) approprié à la rétention des produits réactionnels générés dans le réacteur, et
 - au moins une cheminée de sortie (6).

10

15

20

25

30

Avantageusement selon la présente invention, le ou les organe(s) (3) de décharge diélectrique est (sont) réalisé(s) sous la forme de cassettes modulables constituées chacune par une pluralité de tubes électriques parallèles (7), lesdits tubes électriques étant chacun constitués de fils électriques (8), tels que des fils de cuivre, gainés d'un isolant diélectrique (9) et alimentés par un générateur de haute tension. La direction des tubes électriques parallèles (7) des cassettes peut être celle de l'axe vertical du réacteur (1), ou la direction perpendiculaire à l'axe vertical du réacteur (1).

Par le terme de « cassettes modulables », on entend au sens de la présente invention le fait que plusieurs cassettes peuvent être agencées sur au moins une paroi du réacteur — ou à la place d'au moins une partie d'au moins une paroi du réacteur — pour augmenter l'efficacité du procédé. Les cassettes sont ainsi avantageusement placées soit les unes derrière les autres, pour augmenter la puissance globale des cassettes, soit les unes au-dessus des autres pour augmenter les temps de séjour des fumées en contact du plasma généré au sein de réacteur.

Dans un mode de réalisation particulier de la présente invention, les fils électriques (8) sont reliés aux bords du cadre des cassettes qui sont avantageusement de forme carrée (figure 2). Typiquement, les cassettes selon la présente invention ont une superficie de 50 * 50 cm² ou de 20 * 20 cm², l'impédance des cassettes étant adaptée à la source électrotechnique de puissance (tension, fréquence, courant).

Les gaines d'isolant diélectrique (9) des tubes conducteurs (7) sont en général agencées autour des fils électriques (8), et permettent ainsi d'assurer une diffusion

20

25

30

régulière du plasma au sein du réacteur (1), l'air s'ionisant sur les bords des diélectriques. Les barrières de décharge diélectrique se créent généralement dans les interstices compris entre les tubes électriques parallèles (7). L'isolant diélectrique peut être en quartz, en céramique ou en verre. Le diamètre du fil électrique (8) est avantageusement de l'ordre de 1 à 2 mm. La puissance du générateur de haute tension est typiquement de l'ordre de 1 à 20 kW, avantageusement entre 1 et 10 kW, encore plus avantageusement entre 5 et 10 kW. La tension d'un tel générateur est typiquement comprise entre 10 et 40 kV, et sa fréquence de 1 à 20 kHz.

Le diamètre de la gaine d'isolant diélectrique (9) est typiquement comprise entre 2 et 10 mm, avantageusement entre 2 et 8 mm, encore plus avantageusement entre 2 et 5 mm. L'espace compris entre les tubes électriques parallèles (7) est typiquement compris entre 1 et 2 mm.

Le dispositif selon la présente invention comprend avantageusement en outre au moins un moyen de filtrage (10, 11), en partie haute du réacteur (1), avant la cheminée de sortie (6), statique ou dynamique, qui peut être une grille métallique (11) telle qu'une grille en cuivre que l'on peut chauffer, notamment pour l'élimination de l'ozone résiduel, et/ou un filtre minéral tel qu'un filtre en fibre de verre ou en tissu de quartz (10), notamment pour piéger les COV résiduels.

Dans un mode de réalisation particulier selon la présente invention, le dispositif de piégeage (5) comprend au moins un lit fluidisé de matériaux granulaires. Le dispositif et le procédé selon la présente invention peuvent alors être utilisés pour la fabrication de granulats en vue de fabriquer un produit routier. Les granulats sont alors enrobés des produits réactionnels (en général de produits de type polymères) générés dans le réacteur à partir des entités radicalaires résultant de la dégradation des composés de fumées, et les granulats peuvent alors être réutilisés et recyclés pour des applications à vocation routière. Le dispositif et le procédé selon la présente invention peuvent ainsi être utilisés pour la fabrication d'un enrobé ou d'un enrobé bitumineux, en procédant au mélange de granulats enrobés tels qu'obtenus selon la présente invention avec un mélange à base de bitume.

L'exemple suivant est donné à titre non limitatif et illustre la présente invention.

WO 2005/068054 PCT/FR2004/003382

13

Exemple de réalisation de l'invention :

Un dispositif selon la présente invention comporte un réacteur (1) de base rectangulaire, muni d'un système d'introduction (2) des fumées avec Venturi, de deux organes de décharge diélectrique (3) remplaçant une partie de chaque paroi latérale du réacteur (1) et agencés parallèlement au flux gazeux, d'un système d'injection d'air sec (4) au travers desdits organes de décharge diélectrique, d'un dispositif de piégeage (5) constitué par un lit fluidisé d'un granulat en pouzzolane, d'un filtre minéral qui recueille les COV résiduels et d'une cheminée de sortie (6).

Un tel dispositif a été utilisé pour épurer des produits du type fumées de bitume contenant des COV, dont les teneurs de départ en effluents étaient de 5 kg/heure. Le fonctionnement du dispositif pendant 2 heures a permis d'éliminer 80 à 90 % des effluents sur le filtre minéral à partir d'un traitement approprié, avec un mélange gaz-COV et espèces excitées de la décharge par effet Venturi.

15

REVENDICATIONS

5

- 1. Procédé de traitement de fumées générées au cours de la fabrication, transformation et/ou manipulation de produits d'origine pétrolière portés à chaud, tels que des hydrocarbures, des bitumes et des enrobés bitumineux, caractérisé en ce qu'il implique:
- 10 l'introduction desdites fumées dans un réacteur où les composants de fumées subissent une dégradation radicalaire par plasma froid généré dans le réacteur par introduction d'air au travers au moins une barrière de décharge diélectrique agencée à proximité d'au moins une des parois du réacteur qui s'étendent parallèlement à la direction du flux des fumées traversant le réacteur, et
- 15 la rétention des produits réactionnels générés dans le réacteur à partir des entités radicalaires résultant de la dégradation des composants de fumées, au moyen d'au moins un dispositif de piégeage approprié.
 - 2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'introduction des fumées est réalisée par un courant vecteur d'air.
- 20 3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce qu'au moins une barrière de décharge diélectrique est présente à proximité de chaque paroi latérale du réacteur.
 - 4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le dispositif de piégeage comprend au moins un lit fluidisé d'un support avantageusement minéral.
 - 5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que ledit support est un matériau granulaire contenant avantageusement de l'alumine, de la silice, ou de la calcite.
- 6. Procédé selon la revendication 4 ou 5, caractérisé en ce que ledit support est 30 un matériau granulaire microporeux tel que la zéolithe ou la pierre ponce.
 - 7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 4 à 6, caractérisé en ce que ledit support est un matériau granulaire basique tel que la pouzzolane ou une roche de type carbonate.

15

20

- 8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 4 à 7, caractérisé en ce que la dimension dudit support est comprise entre 0,5 mm et 20 mm, avantageusement entre 1 mm et 10 mm.
- 9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 4 à 8, caractérisé en ce que le lit fluidisé est fixe ou circulant.
 - 10. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'une autre barrière de décharge diélectrique se trouve au voisinage de la sortie du réacteur, avantageusement placée perpendiculairement à la direction du flux des fumées traversant le réacteur.
- 11. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comprend en outre, en sortie de réacteur, une étape de dégradation de l'ozone résiduel formé dans le réacteur par passage de l'air au travers de la (des) barrière(s) de décharge diélectrique.
 - 12. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comprend en outre une recirculation, au moins partielle, des gaz purifiés situés dans le courant gazeux sortant du réacteur vers l'entrée du réacteur, en mélange avec les fumées à traiter.
 - 13. Dispositif de traitement de fumées générées au cours de la fabrication, transformation et/ou manipulation de produits d'origine pétrolière portés à chaud, tels que des hydrocarbures, des bitumes et des enrobés bitumineux, dans un réacteur (1) comprenant :
 - au moins un système d'introduction (2) des fumées en partie basse du réacteur (1),
 - au moins un organe de décharge diélectrique (3) en remplacement d'au moins une partie d'au moins une des parois du réacteur (1) qui s'étendent parallèlement à la direction du flux des fumées traversant le réacteur,
 - au moins un système d'introduction d'air (4) au travers dudit (desdits) organe(s) de décharge diélectrique,
 - au moins un dispositif de piégeage (5) approprié à la rétention des produits réactionnels générés dans le réacteur, et
- 30 au moins une cheminée de sortie (6).
 - 14. Dispositif selon la revendication 13, caractérisé en ce que le système d'introduction (2) des fumées contient un Venturi (2').

10

15

20

25

- 15. Dispositif selon la revendication 13 ou 14, caractérisé en ce que le ou les organe(s) (3) de décharge diélectrique est (sont) réalisé(s) sous la forme de cassettes modulables constituées chacune par une pluralité de tubes électriques parallèles (7), les dits tubes électriques étant chacun constitués de fils électriques (8) gainés d'un isolant diélectrique (9) et alimentés par un générateur de haute tension.
- 16. Dispositif selon l'une quelconque des revendications 13 à 15, caractérisé en ce que les fils électriques (8) sont en cuivre.
- 17. Dispositif selon l'une quelconque des revendications 13 à 16, caractérisé en ce que l'isolant diélectrique (9) est en quartz, en céramique ou en verre.
- 18. Dispositif selon l'une quelconque des revendications 13 à 17, caractérisé en ce que le diamètre de la gaine d'isolant diélectrique (9) est compris entre 2 et 10 mm.
- 19. Dispositif selon l'une quelconque des revendications 13 à 18, caractérisé en ce que l'espace compris entre les tubes électriques parallèles (7) est compris entre 1 et 2 mm.
- 20. Dispositif selon l'une quelconque des revendications 13 à 19, caractérisé en ce qu'au moins un organe de décharge diélectrique (3) est présent en remplacement d'au moins une partie de chaque paroi latérale du réacteur (1), lesdits organes (3) étant avantageusement agencés selon une disposition en regard.
- 21. Dispositif selon l'une quelconque des revendications 13 à 20, caractérisé en ce que le dispositif de piégeage (5) comprend au moins un lit fluidisé d'un support avantageusement minéral.
- 22. Dispositif selon l'une quelconque des revendications 13 à 21, caractérisé en ce qu'il comprend en outre au moins un moyen de filtrage (10, 11), en partie haute du réacteur (1), avant la cheminée de sortie (6).
- 23. Dispositif selon l'une quelconque des revendications 13 à 22 caractérisé en ce qu'il comprend en outre au moins un organe (3) de décharge diélectrique, en partie haute du réacteur (1), avant la cheminée de sortie (6).
- 24. Utilisation du procédé selon l'une quelconque des revendications 4 à 9 ou du dispositif selon la revendication 21, dans lesquels le dispositif de piégeage (5) comprend au moins un lit fluidisé de matériaux granulaires, dans la préparation d'un granulat entrant dans la fabrication d'un produit routier.

25. Utilisation selon la revendication 24, caractérisée en ce que le produit routier est un enrobé ou un enrobé bitumineux.

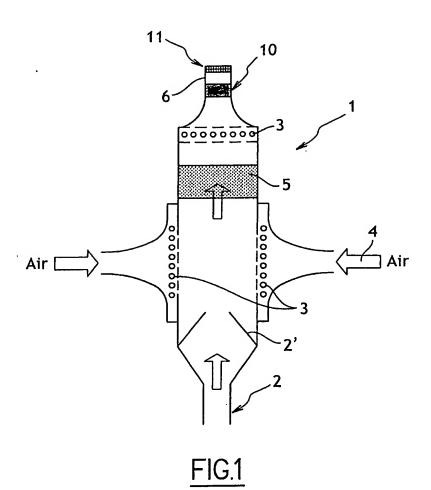
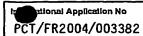


FIG.2
FEUILLE DE REMPLACEMENT (REGLE 26)



| A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 B01D53/32 B01D53/04 | | | | | | | | |
|---|--|--|-----------------------|--|--|--|--|--|
| Assembly to be be selected Detail Observed and (IDO) and a betty contained absorbed and IDO | | | | | | | | |
| According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC B. FIELDS SEARCHED | | | | | | | | |
| | SEARCHED cumentation searched (classification system followed by classification) | on symbols) | | | | | | |
| IPC 7 BOID | | | | | | | | |
| Documenta | tion searched other than minimum documentation to the extent that s | such documents are included in the fields s | parthed | | | | | |
| O CO CINIONIA | | | 3.00 | | | | | |
| Electronic d | ata base consulted during the international search (name of data ba | se and, where practical, search terms used |) | | | | | |
| EPO-In | ternal | | | | | | | |
| C. DOCUM | ENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | · · · · · · · · · · · · · · · · · · · | | | | | | |
| Category ° | Citation of document, with indication, where appropriate, of the rel | evant passages | Refevant to claim No. | | | | | |
| | | | | | | | | |
| Α | US 5 843 288 A (YAMAMOTO TOSHIAKI 1 December 1998 (1998-12-01) the whole document | :) | 1–25 | | | | | |
| Α | US 6 132 692 A (ALIX FRANCIS R ET AL) 1-25 17 October 2000 (2000-10-17) the whole document | | | | | | | |
| Α | WO 99/12638 A (HALL STEPHEN IVOR; MARTIN 1-25 ANTHONY ROBERT (GB); MORGAN ROSS ALEXANDER) 18 March 1999 (1999-03-18) the whole document | | | | | | | |
| Α | US 2003/170154 A1 (ANDREWS PETER AL) 11 September 2003 (2003-09-11 the whole document | JAMES ET | 1–25 | | | | | |
| | | -/ | | | | | | |
| | | • | | | | | | |
| | | | | | | | | |
| X Furth | ner documents are listed in the continuation of box C. | X Patent family members are listed i | n annex. | | | | | |
| Special ca | tegories of cited documents: | *T* later document published after the Inte | mational filing date | | | | | |
| *A* document defining the general state of the art which is not cited to understand the principle or theory underlying the | | | | | | | | |
| "E" earlier o | ocument but published on or after the international | invention 'X' document of particular relevance; the c | lakned invention | | | | | |
| "L" docume | filing date Cannot be considered novel or cannot be considered to be considered to involve an inventive step when the document is taken alone | | | | | | | |
| which is cited to establish the publication date of another 'Y' document of particular relevance; the claimed invention | | | | | | | | |
| cannot be considered to involve an inventive step when the "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such docu- ments, such combination being obvious to a person skilled | | | | | | | | |
| 'P' docume | ent published prior to the international filing date but | in the art. *&" document member of the same patent: | | | | | | |
| | actual completion of the international search | Date of mailing of the international sea | | | | | | |
| | 6 April 2005 | 06/05/2005 | , | | | | | |
| Name and n | nailing address of the ISA | Authorized officer | | | | | | |
| | European Patent Office, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL - 2280 HV Riswik | | | | | | | |
| | Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016 | Gruber, M | | | | | | |
| | | | | | | | | |

etional Application No PCT/FR2004/003382

| | ALLA DOMINITATE CONSIDERED TO BE SELECTED. | PCT/FR2004/003382 |
|------------|--|--|
| Category * | ation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| Jamyor, | appropriate to the second seco | THE SECTION OF SECTION |
| A | GB 799 625 A (RESEARCH CORP) 13 August 1958 (1958-08-13) the whole document | 1-25 |
| A | WO 90/06181 A (RADEX HERAKLITH) 14 June 1990 (1990-06-14) the whole document | 1-25 |
| A | US 5 240 575 A (MATHUR VIRENDRA K ET AL) 31 August 1993 (1993-08-31) the whole document | |
| | | |
| | | |
| | | |
| | | |
| | | |
| | | |
| | | |
| | 210 (continuation of second sheet) (January 2004) | |

information on patent family members

httonal Application No PCT/FR2004/003382

| | | | | | FCI/FR | 2004/003382 |
|--------|------------------------------------|----|------------------|----------|--------------------------|------------------|
| | itent document in search report | | Publication date | | Patent family member(s) | Publication date |
| US | 5843288 | A | 01-12-1998 | US | 5609736 A | 11-03-1997 |
| us | 6132692 | A | 17-10-2000 | CA | 2355396 A1 | 16-02-2003 |
| • | 0102002 | •• | 27 23 233 | us | 5871703 A | 16-02-1999 |
| | | | | AU | 4813497 A | |
| | | | | | | 05-05-1998 |
| | | | | CA | 2263233 A1 | 16-04-1998 |
| | | | | CN | 1233195 A | 27-10-1999 |
| | | | | RU | 2169622 C2 | 27-06-2001 |
| | | | | WO | 9815357 A1 | 16-04-1998 |
| | | | | US | 6117403 A | 12-09-2000 |
| | | | | US | 2004105802 A1 | 03-06-2004 |
| WO | 9912638 | Α | 18-03-1999 | GB | 2332379 A | 23-06-1999 |
| | | | | AT | 201331 T | 15-06-2001 |
| | | | | AU | 747047 B2 | 09-05-2002 |
| | | | | AU | 8872998 A | 29-03-1999 |
| | | | | BR | 9811444 A | 22-08-2000 |
| | | | | CA | 2301045 A1 | 18-03-1999 |
| | | | | | | |
| | | | | CN | 1269734 A ,C | 11-10-2000 |
| | | | | DE | 69800838 D1 | 28-06-2001 |
| | | | | DE | 69800838 T2 | 28-03-2002 |
| | | | | DK | 1017477 T3 | 06-08-2001 |
| | | | , • | EP | 1017477 A1 | 12-07-2000 |
| | | | | ES | 2158692 T3 | 01-09-2001 |
| | | | | WO | 9912638 A1 | 18-03-1999 |
| | | | | GR | 3036433 T3 | 30-11-2001 |
| | | | | JP | 2001515779 T | 25-09-2001 |
| | | | | PL | 339209 A1 | 04-12-2000 |
| | | | | PT | 1017477 T | 30-11-2001 |
| | | | | üs | 2004219084 A1 | 04-11-2004 |
| | | | | AT | 224761 T | 15-10-2002 |
| | | | | ΑÜ | 1497399 A | 12-07-1999 |
| | | | | | | |
| | | | | AU | 1497599 A | 12-07-1999 |
| | | | | DE | 69808336 D1 | 31-10-2002 |
| | | | | DE | 69808336 T2 | 05-06-2003 |
| | | | | EP | 1039962 A1 | 04-10-2000 |
| | | | | ES | 2185236 T3 | 16-04-2003 |
| | | | | WO | 9932213 A1 | 01-07-1999 |
| | | | | WO | 9932214 A1 | 01-07-1999 |
| | | | | GB | 2335869 A ,B | 06-10-1999 |
| | | | | JP | 2001526105 T | 18-12-2001 |
| US | 2003170154 | A1 | 11-09-2003 | GB | 2366747 A | 20-03-2002 |
| | | | | AU | 7651901 A | 26-03-2002 |
| | | | | EP | 1322403 A1 | 02-07-2003 |
| | | | | WO | 0222240 A1 | 21-03-2002 |
| | • | | | JP | 2004508499 T | 18-03-2004 |
| GB | 799625 | Α | 13-08-1958 | NONE | | |
| WO | 9006181 | Α | 14-06-1990 | AT | 390205 B | 10-04-1990 |
| | | •• | | AT | 300388 A | 15-09-1989 |
| | | | | ΑÜ | 4759490 A | 26-06-1990 |
| | | | | CA | 2004748 A1 | 07-06-1990 |
| | | | | DK | 503189 A | 08-06-1990 |
| | | | | | | 14-06-1990 |
| | | | | | | |
| | | | | WO EP | 9006181 A1 0447436 A1 | 25-09-1991 |

Information on patent family members

ational Application No PCT/FR2004/003382

| Patent document cited in search report | | Publication date | | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---|---------------------|----|----------------------------|------------------|
| ateo in search report | | date | | | Cate |
| US 5240575 | Α | 31-08-1993 | US | 5147516 A | 15-09-1992 |
| | | | US | 5458748 A | 17-10-1995 |
| | | | US | 5637198 A | 10-06-1997 |
| | | | | | |
| | | | | | |
| | | | | | |
| | | | | | |
| | | | | | |

RAPPORT DE:RECHERCHE INTERNATIONALE

nde Internationale No PCT/FR2004/003382

| | PC1/FK200 |
|---------------------------------------|-----------|
| . CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE | <u></u> |
| TB 7 B01053/32 B01053/04 | |

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) CIB 7 8010

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)
EPO-Internal

| Catégorie ° | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents | no, de s revendications visées |
|-------------|--|--------------------------------|
| Odlegora | Total and the state of the stat | |
| A | US 5 843 288 A (YAMAMOTO TOSHIAKI) | 1-25 |
| [| 1 décembre 1998 (1998-12-01) le document en entier | |
| | | |
| Α | US 6 132 692 A (ALIX FRANCIS R ET AL) 17 octobre 2000 (2000-10-17) | 1-25 |
| | le document en entier | |
| Α | WO 99/12638 A (HALL STEPHEN IVOR ; MARTIN | 1-25 |
| ^ | ANTHONY ROBERT (GB); MORGAN ROSS | |
| | ALEXANDER) 18 mars 1999 (1999-03-18) le document en entier | |
| | Name of the last o | |
| Α | US 2003/170154 A1 (ANDREWS PETER JAMES ET AL) 11 septembre 2003 (2003-09-11) | 1-25 |
| | le document en entier | |
| | | |
| | , | |
| | | |

| X Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents | Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe |
|--|---|
| *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent | *T* document uttérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention *X* document particulièrement pertinent; l'inven tion revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y* document particulièrement pertinent; l'inven tion revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive |
| O document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens P document publié avant la date de dépôt international, mais | le partie de disserge confine infliquent de acute inventve lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinal son étant évidente pour une personne du métter "&" document qui fait partie de la même famille de brevets |
| Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée | Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale |
| 26 avril 2005 | 06/05/2005 |
| Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche international Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentiaan 2 | e Fonctionnalre autorisé |
| NL ~ 2280 HV Rijswljk Tel. (+31−70) 340−2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax. (+31−70) 340−3016 | Gruber, M |
| | |

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

PCT/FR2004/003382

| C (-vita) D | OCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS | 2004/003382 |
|-------------|--|---------------------------------|
| | identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents | no. das reve ridications visées |
| A | GB 799 625 A (RESEARCH CORP) 13 août 1958 (1958-08-13) le document en entier | 1-25 |
| Ą | WO 90/06181 A (RADEX HERAKLITH) 14 juin 1990 (1990-06-14) le document en entier | 1-25 |
| \ | US 5 240 575 A (MATHUR VIRENDRA K ET AL) 31 août 1993 (1993-08-31) le document en entier | |
| | | |
| | | |
| | | |
| | | |
| | | |
| | | |
| | | |
| | | |
| | | |
| | | |
| | | |
| | | |
| | | |
| | | |
| | | |

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements reli.... _ux membres de familles de brevets

ende Internationale No PCT/FR2004/003382

| Document brevet cité u rapport de recherche | | Date de publication | | Membre(s) de la famille de brevet(s) | Date de publication |
|--|----|---------------------|--|---|---|
| US 5843288 | Α | 01-12-1998 | US | 5609736 A | 11-03-1997 |
| US 6132692 | A | 17-10-2000 | CA US AU CA CN RU WO US | 2355396 A1 5871703 A 4813497 A 2263233 A1 1233195 A 2169622 C2 9815357 A1 6117403 A 2004105802 A1 | 16-02-2003 16-02-1999 05-05-1998 16-04-1998 27-10-1999 27-06-2001 16-04-1998 12-09-2000 03-06-2004 |
| WO 9912638 | A | 18-03-1999 | GBTUURAAABEEWGGJPLTSTUUEEWGBP | 2332379 A 201331 T 747047 B2 8872998 A 9811444 A 2301045 A1 1269734 A 69800838 D1 69800838 T2 1017477 T3 1017477 A1 2158692 T3 9912638 A1 3036433 T3 2001515779 T 339209 A1 1017477 T 2004219084 A1 224761 T 1497399 A 1497599 A 69808336 D1 69808336 T2 1039962 A1 2185236 T3 9932213 A1 9932214 A1 2335869 A 2001526105 T | 23-06-1999 15-06-2001 09-05-2002 29-03-1999 22-08-2000 18-03-1999 .C 11-10-2000 28-06-2001 28-03-2002 06-08-2001 12-07-2000 01-09-2001 18-03-1999 30-11-2001 25-09-2001 04-12-2000 30-11-2001 04-11-2004 15-10-2002 12-07-1999 12-07-1999 31-10-2002 05-06-2003 04-10-2000 16-04-2003 01-07-1999 01-07-1999 |
| US 2003170154 | A1 | 11-09-2003 | GB AU EP WO JP | 2366747 A 7651901 A 1322403 A1 0222240 A1 2004508499 T | 20-03-2002 26-03-2002 02-07-2003 21-03-2002 18-03-2004 |
| GB 799625 | Α | 13-08-1958 | AUC | JN | |
| WO 9006181 | Α | 14-06-1990 | AT AT AU CA DK WO EP | 390205 B 300388 A 4759490 A 2004748 A1 503189 A 9006181 A1 0447436 A1 | 10-04-1990 15-09-1989 26-06-1990 07-06-1990 08-06-1990 14-06-1990 25-09-1991 |

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements rela x membres de familles de brevets

ande Internationale No PCT/FR2004/003382

| Document brevet cité au rapport de recherche | | Date de publication | | Membre(s) de la famille de brevet(s) | Date de publication |
|---|---|---------------------|----------------|--------------------------------------|--|
| US 5240575 | A | 31-08-1993 | US US US | 5147516 A 5458748 A 5637198 A | 15-09-1992 17-10-1995 10-06-1997 |